

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-118726

(43)公開日 平成6年(1994)4月28日

(51)Int.Cl.⁵

G 0 3 G 9/12
9/13

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/12

3 1 1
3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数5(全12頁)

(21)出願番号 特願平4-271746

(22)出願日 平成4年(1992)10月9日

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 三山 貴司

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72)発明者 日口 洋一

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74)代理人 弁理士 米澤 明 (外7名)

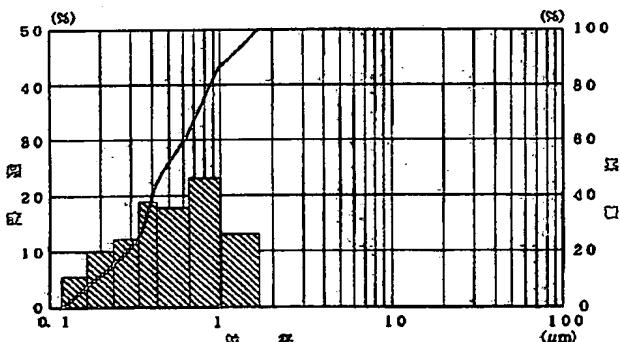
(54)【発明の名称】 濡式トナーおよびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 画像流れのない濡式トナーを製造する。

【構成】 合成樹脂粒子を単独、もしくは着色剤を添加した樹脂粒子を液状脂肪族炭化水素中に存在させた濡式トナー中に、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム等の無機微粒子粉体を添加する。

【効果】 画像流れがなく、粒度分布幅が狭い濡式トナーが得られる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 合成樹脂粒子単独、または着色剤を添加した合成樹脂粒子と液状脂肪族炭化水素を有する湿式トナーにおいて、画像流れ防止用の無機微粒子粉体を含有させたことを特徴とする湿式トナー。

【請求項2】 合成樹脂粒子がカルボキシル基又はエステル基を有するオレフィン系樹脂粒子であり、液状脂肪族炭化水素中にはヒドロキシカルボン酸をモノマーとする3～10量体のポリヒドロキシカルボン酸エステルを存在させたことを特徴とする請求項1記載の湿式トナ一。

【請求項3】 無機微粒子粉体が、酸化物からなることを特徴とする請求項1もしくは2記載の湿式トナー。

【請求項4】 カルボキシル基またはエステル基を有するオレフィン系樹脂粒子、及び着色剤とを加温下で液状脂肪族炭化水素と混合し、継いで冷却した後、混合分散工程に付して湿式トナーを製造するにあたり、その製造工程においてヒドロキシカルボン酸エステルをモノマーとする3～10量体のポリヒドロキシカルボン酸エステル及び無機微粒子粉体を存在させることを特徴とする湿式トナーの製造方法。

【請求項5】 カルボキシル基又はエステル基を有するオレフィン系樹脂及び着色剤を該樹脂に対する溶解性において温度依存性の高い溶媒に加熱溶解して、着色剤が分散した樹脂溶液とした後、該樹脂溶液を液状脂肪族炭化水素中に投入、冷却して樹脂粒子を析出させると共に、溶媒を該液状脂肪族炭化水素で置換して湿式トナーを製造するにあたり、その製造工程において、ヒドロキシカルボン酸エステルをモノマーとする3～10量体のポリヒドロキシカルボン酸エステル及び無機微粒子粉体を存在させることを特徴とする湿式トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0.001】

【産業上の利用分野】 本発明は静電的潜像を、絶縁性の液体中に分散したトナーによって現像する湿式トナー及びその製造方法に関し、電子写真用、静電印刷用、情報記録用として適した湿式トナー及びその製造方法に関する。

【0.002】

【従来の技術】 静電的に帯電した光半導体からなる感光体を光によって露光して形成した静電的潜像を被転写体に転写する画像の形成方法には、絶縁性の乾式トナーによって静電的潜像を現像し、トナーが付着した感光体表面に被転写体を密着し、被転写体の背面からトナーの電荷とは逆極性の直流コロナ放電を行い、トナーを被転写体に吸引転写する方法があり、乾式の複写機において採用されている。

【0.003】 この方法は、装置が簡便である反面、被転写体背面から与えるコロナ放電電荷を被転写体背面で良好に保持し、かつ分離時の放電を起こさぬためには、被

2

転写体の電気抵抗を $10^9 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内に保持することが必要となり、環境湿度や被転写体が紙のような吸水性のものである場合には、紙の含有水分等の影響を受けやすい欠点があり、また転写時にはトナー像の乱れや地汚れ等が問題となっている。

【0.004】 一方、湿式トナーにおいてはトナー粒子が電気絶縁性液体中にあるため湿度の影響を受けにくく、また転写時のトナー像の乱れや地汚れがないという利点を持っている。

【0.005】 しかし、樹脂粒子を分散させた湿式トナーは、転写効率が良く、クリーニング適性が良い等の利点を持つ反面、トナー粒子の現像における接近集合時の粒子凝集力が小さいため画像流れが生じることが問題となっており、またトナーの液体中での電荷を制御するためには使用する電荷調整剤が過剰イオンとなり電気絶縁性液体の電気抵抗を著しく低下させることも画像流れの原因となっている。

【0.006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は粉碎媒体を使用することなくサブミクロン単位の樹脂粒子が得られ、また粒径分布の狭いものにできると共に、トナー粒子の現像における接近集合化時の粒子凝集力が大きく、電気絶縁性液体の電気抵抗を低下させることのない、画像流れ等のトナー物性の改善された湿式トナー及びその製造方法の提供を課題とする。

【0.007】

【課題を解決するための手段】 本発明の湿式トナーは、合成樹脂粒子単独または着色剤を含有した合成樹脂粒子を液状脂肪族炭化水素中に分散した湿式トナーにおいて、画像流れ防止用の無機微粒子粉体を含有させた湿式トナーである。

【0.008】 また、合成樹脂粒子としてカルボキシル基又はエステル基を有するオレフィン系樹脂粒子単独又は着色剤を添加したカルボキシル基又はエステル基を有するオレフィン系樹脂粒子と、液状脂肪族炭化水素中にヒドロキシカルボン酸エステルをモノマーとする3～10量体のポリヒドロキシカルボン酸エステルを存在させた湿式トナーにおいて、画像流れ防止用の無機微粒子粉体を存在させたものである。

【0.009】 まず、本発明の湿式トナーにおける構成成分について説明する。電気絶縁性液体である液状の脂肪族炭化水素は、 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の体積抵抗を有し、湿式トナーにおける電気絶縁性を高めることを目的として使用されるものであり、また、オレフィン系樹脂に対して溶解力が比較的小さいことが要求され、これにより湿式トナーとしての劣化が防止される。

【0.010】 液状の脂肪族炭化水素としては、液状のn-パラフィン系炭化水素、i s o-パラフィン系炭化水素、またはその混合物、ハロゲン化脂肪族炭化水素等が挙げられる。特に好ましくは分岐鎖脂肪族炭化水素であ

3

り、例えばエクソン社製のアイソパーG、アイソパーH、アイソパーK、アイソパーL、アイソパーM、アイソパーV等を使用することが好ましい。これらはエチレン-酢酸ビニル共重合樹脂に対して殆ど溶解性を有しないものであり、例えばアイソパーHに対する樹脂の溶解性は、25℃と65℃での溶解度差が0.001g／溶媒ml以下である。湿式トナー保存時には、液状脂肪族炭化水素は湿式トナーの全重量を基準に0.01～80重量%、好ましくは0.1～50重量%存在させるとよく、この固型分濃度に濃縮された状態で保存するのが経時変化がなく好ましい。尚、現像時における湿式トナーとしては固型分濃度が0.5～2重量%となるように液状脂肪族炭化水素で希釈して使用するとよく、これにより好ましい印刷物が得られる。

【0011】オレフィン系樹脂としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体が好ましい。エチレン-酢酸ビニル共重合体としては、商品名で挙げると、東ソー(株)製ウルトラセン・シリーズ、例えば510X, 515F, 530, 537, 537L, 537S, 525, 520F, 540, 540F, 541, 541L, 625, 630, 630F, 682, 627, 631, 633, 680, 681, 635, 634, 710, 720, 722, 725, 751, 750, 760等、住友化学工業(株)製スミテート・シリーズ、例えばDD-10, HA-20, HC-10, HE-10, KA-10, KA-20, KA-31, KC-10, KE-10, MB-11, RB-11等、三井・デュポンポリケミカル(株)製エバフレックス・シリーズ、例えば45X, Y-W, 150, 210, 220, 250, 260, 310, 360, 410, 420, 450, 460, 550, 560等、日本合成工業(株)ソアグレン・シリーズ、例えばBH, CH, CI, DH等、同ソアレックスシリーズ、例えばRBH, RCH, RDH等、武田薬品工業(株)デュミラン・シリーズ、例えばデュミランD-219, D-229, D-251S, C-2280, C-2270, C-1590, C-1570, C-1550等が挙げられる。また、三菱油化(株)製ユカロン-エバ、米国デュポン社製エルパックス等を使用できる。

【0012】その他、ポリオレフィン樹脂を変性しカルボキシル基を導入したもの、一例を商品名で挙げると、日本石油化学(株)製Nポリマー、東燃石油化学(株)製東燃CMP-HAシリーズ、三菱油化(株)製MODIC、製鉄化学工業(株)製ザイクセン、三井東圧化学(株)製ロンプライ、三井石油化学工業(株)製アドマ一等、また、エチレンとアクリル酸との共重合体、商品名で挙げるとダウケミカル社製ダウEAAコポリマー、三菱油化(株)ユカロンEAA、三井・デュポンポリケミカル(株)ニュクレル、住友化学(株)アクリフト等、更に、エチレンとアクリル酸又はメタアクリル酸との共重合体、或いは更にそれらを架橋させたいわゆるアイオノマー、商品名で挙げると米国デュポン社製サーリン、三井・デュポンポリケミカル(株)製ハイミラン、旭化成(株)製コーポレンラテックス等、BASF社製EVA1ワックス添加、また、エチレンと酢酸ビニルとの共重合体の部分ケン化物、商品名で挙げると、武田薬品工業(株)製デュミラン等、エチレンとアクリル酸工

4

ステルとの共重合体、商品名で挙げると日本ユニカー(株)製D P D-6169等、更に、カルボキシル性のカルボニル基を含有するポリオレフィン系樹脂等を挙げることができ、これらの樹脂を1種もしくは2種以上を混ぜて使用することができる。

【0013】次に、ポリヒドロキシカルボン酸エステルについて説明する。ポリヒドロキシカルボン酸エステルは、樹脂粒子形成工程中に存在させると造粒調整機能を有し、粒度分布の揃った樹脂粒子が得られる。また、樹脂粒子ともその構造上親和性を有し、分散剤としても機能する。

【0014】ポリヒドロキシカルボン酸エステルの重合原料であるヒドロキシカルボン酸エステルは、下式で示されるヒドロキシカルボン酸におけるカルボン酸がアルキル、またはアラルキルエステル化されたもの、またアミド化されたもの、または金属塩とされたものである。
式 $\text{HO}-\text{X}-\text{COOH}$ (式中、Xは少なくとも2の炭素原子を含む2価の飽和または不飽和の脂肪族炭化水素、または少なくとも6個の炭素原子を含む2価の芳香族炭化水素で、またヒドロキシ基とカルボキシル基との間には少なくとも4個の炭素原子がある。)

このようなヒドロキシカルボン酸としては、例えばリシノール酸、10-ヒドロキシステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、水素化されたヒマシ油脂肪酸(12-ヒドロキシステアリン酸に少量のステアリン酸とパルミチン酸含有物)、16-ヒドロキシヘキサデカン酸、15-ヒドロキシペンタデカン酸、12-ヒドロキシドデカン酸、4-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシフェニル酢酸、3-ヒドロキシフェニル酢酸、4-ヒドロキシフェニル酢酸、および3-(4-ヒドロキシフェニル)-プロピオン酸などである。

【0015】また、ヒドロキシカルボン酸の誘導体としては、例えば12-ヒドロキシステアリン酸メチルエステル、12-ヒドロキシステアリン酸エチルエステル等のヒドロキシカルボンアルキルエステル、12-ヒドロキシカルボン酸リチウム、12-ヒドロキシカルボン酸アルミニウム等のヒドロキシカルボン酸の金属塩、またはヒドロキシカルボン酸アマイド、硬化ヒマシ油等が挙げられる。

【0016】ポリヒドロキシカルボン酸エステルは、上記のヒドロキシカルボン酸エステルを少量のアミン類もしくは触媒の存在下、部分酸化することにより重合させて得られ、その重合形態としては分子間でのエステル化によるもの、また分子内でのエステル化によるもの等の種々の形態をとる。本発明におけるポリヒドロキシカルボン酸エステルにおける重合度は、3～10量体が好ましく、淡灰褐色のワックス状物質である。その重合度が3より小さいか、または10より大きいと、液状脂肪族

50

炭化水素と相溶性がなく、造粒工程に使用しても、樹脂粒子の粒度分布は広く、所期のものは得られない。ポリヒドロキシカルボン酸エステルの添加量は、特に限定されないが、樹脂重量あたり、0.01重量%～200重量%の割合で使用される。

【0017】次に、着色剤としては、公知の有機若しくは無機の着色剤を使用することができる。ブラック系の着色剤としては無機系のカーボンブラック、四三酸化鉄、有機系のシアニンブラックが挙げられる。イエロー系着色剤としては、無機系の黄鉛、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、チタン黄、オーカー等が挙げられる。また、難溶性金属塩（アゾレーキ）のアセト酢酸アニリド系モノアゾ顔料としては、ハンザイエローG（C.I.N.0. pigment Yellow 1、以下、同様）、ハンザイエロー10G（pigment Yellow 3）、ハンザイエローRN（pigment Yellow 65）、ハンザブリリアントイエロー-5GX（pigment Yellow 74）、ハンザブリリアントイエロー-10GX（pigment Yellow 98）、パーマネントイエロー-FGL（pigment Yellow 97）、シムラーキファストトイエロー-6G（pigment Yellow 133）、リオノールイエロー-K-2R（pigment Yellow 169）、またアセト酢酸アニリドジスアゾ顔料としては、ジスアゾイエロー-G（pigment Yellow 12）、ジスアゾイエロー-GR（pigment Yellow 13）、ジスアゾイエロー-5G（pigment Yellow 14）、ジスアゾイエロー-8G（pigment Yellow 17）、ジスアゾイエロー-R（pigment Yellow 55）、パーマネントイエロー-HR（pigment Yellow 83）が挙げられる。

【0018】縮合アゾ顔料としては、クロモフタルイエロー-3G（pigment Yellow 93）、クロモフタルイエロー-6G（pigment Yellow 94）、クロモフタルイエロー-GR（pigment Yellow 95）が挙げられる。更に、ベンズイミダゾロン系モノアゾ顔料としては、ホスタバームイエロー-H3G（pigment Yellow 154）、ホスタバームイエロー-H4G（pigment Yellow 151）、ホスタバームイエロー-H2G（pigment Yellow 120）、ホスタバームイエロー-H6G（pigment Yellow 175）、ホスタバームイエロー-HLR（pigment Yellow 156）が挙げられる。また、イソインドリノン系顔料としては、イルガジンイエロー-3RLTN（pigment Yellow 110）、イルガジンイエロー-2RLT、イルガジンイエロー-2GLT（pigment Yellow 109）、ファストゲンスーパーイエロー-GROH（pigment Yellow 137）、ファストゲンスーパーイエロー-GRO（pigment Yellow 110）、サンドリンイエロー-6GL（pigment Yellow 173）が挙げられ、その他、スレン系顔料であるフラバントロン（pigment Yellow 24）、アントラミリミジン（pigment Yellow 108）、フタロイルアミド型アントラキノン（pigment Yellow 123）、ヘリオファストトイエロー-E3R（p. 50

igment Yellow 99）、金属錯体顔料であるアゾ系ニッケル錯体顔料（pigment Green 10）、ニトロソ系ニッケル錯体顔料（pigment Yellow 153）、アゾメチレン系銅錯体顔料（pigment Yellow 117）、更にキノフタロン顔料であるフタルイミドキノフタロン顔料（pigment Yellow 138）等が挙げられる。

【0019】また、マゼンタ系着色剤としては無機系のカドミウムレッド、ベンガラ、銀朱、鉛丹、アンチモン朱が挙げられる。また、アゾ系顔料のアゾレーキ系としては、ブリリアントカーミン6B（pigment Red 57：1）、レーキレッド（pigment Red 53：1）、パーマネントレッドF5R（pigment Red 48）、リソールレッド（pigment Red 49）、ペルシアオレンジ（pigment Orange 17）、クロセイオレンジ（pigment Orange 18）、ヘリオオレンジTD（pigment Orange 19）、ピグメントスカーレット（pigment Red 60：1）、ブリリアントスカーレットG（pigment 64：1）、ヘリオレッドRMT（pigment Red 51）、ボルドー-10B（pigment Red 63）、ヘリオボルドーBL（pigment Red 54）が挙げられ、また、不溶性アゾ系（モノアゾ、ジスアゾ系、縮合アゾ系）としては、パラレッド（pigment Red 1）、レーキレッド4R（pigment Red 3）、パーマネントオレンジ（pigment Orange 5）、パーマネントレッドFR2（pigment Red 2）、パーマネントレッドFRL（pigment Red 9）、パーマネントレッドFGR（pigment Red 112）、ブリリアントカーミンBS（pigment Red 114）、パーマネントカーミンFB（pigment Red 5）、P. V. カーミンHR（pigment Red 150）、パーマネントカーミンFBB（pigment Red 146）、ノババームレッドF3RK-F5RK（pigment Red 170）、ノババームレッドHFG（pigment Orange 38）、ノババームレッドHF4B（pigment Red 187）、ノババームオレンジHL、HL-70（pigment Orange 36）、P. V. カーミンHF4C（pigment Red 185）、ホスタバームブラウンHFR（pigment Brown 25）、バルカンオレンジ（pigment Orange 16）、ピラゾロンオレンジ（pigment Orange 13）、ピラゾロンレッド（pigment Red 38）が挙げられ、更に、縮合アゾ顔料としてクロモフタールオレンジ4R（pigment Orange 31）、クロモフタールスカーレットR（pigment Red 166）、クロモフタールレッドBR（pigment Red 144）が挙げられる。

【0020】また、縮合多環系顔料であるアントラキノン顔料としてピラズロンオレンジ（pigment Orange 40）、アントアントロンオレンジ（pigment Orange 168）、ジアントラキノニルレッド（pigment Red 177）が挙げられ、チオインジゴ系顔料としてチオインジゴマゼンタ（pigment Violet 38）、チオインジゴバイオレット（pigment Violet 36）、チオインジゴ

レッド (pigment Red 88) が挙げられ、ペリノン系顔料としてペリノンオレンジ (pigment Orange 43) が挙げられ、更にペリレン系顔料として、ペリレンレッド (pigment Red 190)、ペリレンバーミリオン (pigment Red 123)、ペリレンマルーン (pigment Red 179)、ペリレンスカーレット (pigment Red 149)、ペリレンレッド (pigment Red 178) が挙げられ、キナクリドン系顔料としてキナクリドンレッド (pigment Violet 19)、キナクリドンマゼンタ (pigment Red 122)、キナクリドンマルーン (pigment Red 206)、キナクリドンスカーレット (pigment Red 207) が挙げられ、その他、縮合多環顔料としてピロコリン系顔料、赤色系フルオルビン系顔料、染付けレーキ系顔料 (水溶性染料 + 沈殿剤 → レーキ化固着) が挙げられる。

【0021】シアン系着色剤としては、無機系の群青、紺青、コバルトブルー、セルリアンブルー等が挙げられ、またフタロシアニン系として、ファーストゲンブルー-BB (pigment Blue 15)、スミトン・シアニン・ブルー-HB (pigment Blue 15)、シアニンブルー-5020 (pigment Blue 15:1)、スミカプリント・シアニン・ブルー-GN-O (pigment Blue 15)、ファスト・スカイブルー-A-612 (pigment Blue 17)、シアニン・グリーンGB (pigment Green 7)、シアニングリーンS 537-2Y (pigment Green 36)、スミトン・ファストバイオレットRL (pigment Violet 23) が挙げられ、また、スレン系顔料であるインダントロンブルー (PB-60P, PB-22, PB-21, PB-64)、塩基性染料レーキ顔料であるメチルバイオレット・リン・モリブデン酸レーキ (PV-3) 等が挙げられる。その他、上記着色剤の表面に樹脂をコーティングしたいわゆる加工顔料と呼ばれる着色剤も同様に使用することができる。

【0022】また、湿式トナーとしての保存安定性、または得られた湿式トナーを用いてカラー画像を形成した時の画像の透明性、混色性を考慮すると、上記着色剤の中でも、ブラック系ではカーボンブラック、イエロー系としてはベンジンジエロー及びハンザイエローの混合物、マゼンタ系ではブリリアントカーミン6B、シアン系ではフタロシアニンブルーを使用することが好ましい。

【0023】着色剤は、二次凝集状態で粒径 30~150 μm の粉末状のものを使用するとよく、またその使用量は、樹脂重量に対して 0.0001~2000 重量% の範囲で任意に選択しうるが、オフセット印刷と同等の多色の連続階調を再現するためには、各色トナーの被転写体への転写後の光学反射濃度が 0.7 以上あることが必要であり、特にシアン及びブラックに関しては 1.0 以上あることが望ましい。各色について光学反射濃度を 0.7 以上とするには、ブラック及びシアンの場合、上

記と同様の重量基準で 10~150 重量% であり、マゼンタの場合 40~150 重量%、イエローの場合 10~100 重量% とするとよい。いずれの色についても上記の範囲を越えると、現像後、地汚れを生じやすくなる。

【0024】無機微粒子粉体には、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、二酸化チタン及びそれらのゲル化物、酸化アルミニウムや酸化ケイ素を主成分とするカオリナイト、モンモリロナイト等の粘度鉱物等が挙げられ、例えば商品名 AEROSIL 130, AEROSIL 200, AEROSIL 200CF, AEROSIL 300, AEROSIL 300CF, AEROSIL 380, AEROSIL OX50, AEROSIL TT600P, AEROSIL MOX80, AEROSIL MOX170, AEROSIL COK84, AEROSIL R972, AEROSIL R974, AEROSIL R202, AEROSIL R805, AEROSIL R812, Aluminium Oxide C, Titanium Dioxide P25, (日本エロジル (株) 製)、出光チタニア IT-S, 出光チタニア IT-OA, 出光チタニア IT-OB, 出光チタニア IT-OC, 出光チタニア IT-OD5, 出光チタニア IT-OD10, 出光チタニア IT-OD15, 出光チタニア IT-OD20, 出光チタニア IT-WA, 出光チタニア IT-WB, 出光チタニア IT-PA, 出光チタニア IT-PB, 出光チタニア IT-PC, 出光チタニア IT-DA, 出光チタニア IT-DB, 出光チタニア IT-DC, 出光チタニア IT-DD, 出光チタニア IT-DE, 出光チタニア IT-UDA, 出光チタニア IT-UDB (出光興産 (株) 製)、ペントナイト (純正化学 (株) 製)、カオリン (純正化学 (株) 製) 等が挙げられる。

【0025】これらの無機微粒子粉体は、その大きな比表面積が有効に働き高い吸着能を示し、トナー粒子の凝集力を大きく高め、画像流れの発生を防止している。無機微粒子粉体の添加量は、その一次粒子径、比表面積により変わるが、通常、トナー固形分に対して 0.01 重量% ~ 100 重量% を添加する。また無機微粒子粉体は、2種類以上の混合物であってもよい。また、無機微粒子粉体は粒径が 10 μm 以下のものが好ましく、10 μm より大きくなると、解像性やざらつき等の点で画質に悪影響を及ぼす。また、無機微粒子粉体は、オレフィン系樹脂溶液中、着色剤分散液中、それらの混合液中、冷却造粒中、オレフィン系樹脂の溶媒を液状脂肪族炭化水素による置換後のいずれの工程中に添加してもよいが、溶媒置換後に添加するのが好ましい。

【0026】さらに、本発明の湿式トナーには、トルエン、テトラヒドロフランやメタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、3-ヒドロキシプロパノール等のアミノアルコール類の極性液体を湿式トナーの固形分に対して 0.05~5 重量% 添加してもよい。この

添加により樹脂粒子の濡れ特性を向上させると共に分散性を向上させ、樹脂粒子の吸着を容易に行なわせることができるので、画質、帶電特性を改善することができる。その他、定着剤として、例えば電気絶縁性液体に可溶な各種樹脂、例えば変性或いは未変性のアルキッド樹脂、通常のアクリル樹脂、合成ゴム、ポリアルキレンオキシド、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、酢酸ビニル樹脂等を添加できる。

【0027】また、分散剤として多くのアニオン系、カチオン系、両性、或いはノニオン系の界面活性剤を添加でき、また上記定着剤として使用される合成樹脂等を分散剤として用いることもできる。

【0028】次に、本発明の湿式トナーの製造方法について説明する。本発明の湿式トナーの第1の製造方法は、カルボキシル基又はエステル基を有するオレフィン系樹脂、及び着色剤とを加温下で液状脂肪族炭化水素と混合し、次いで冷却した後、混合分散工程に付して湿式トナーを製造するにあたり、その製造工程中においてヒドロキシカルボン酸エステルをモノマーとする3～10量体のポリヒドロキシカルボン酸エステル及びレシチンを存在させることを特徴とする。

【0029】オレフィン系樹脂は、液状脂肪族炭化水素中に加温下で投入され、混合分散される。加温条件としては、樹脂が可塑化しかつ液化するに充分な温度であり、かつ各成分が分解しない温度範囲であればよく、一般的な温度範囲は40℃～120℃である。液状脂肪族炭化水素に対するオレフィン系樹脂の割合は、オレフィン系樹脂を液状脂肪族炭化水素中に加温下で混合分散させる際に流動状となる範囲であればよい。

【0030】また、この樹脂分散液とは別に、着色剤を液状脂肪族炭化水素中に投入し、混合し、着色剤分散液を調製する。着色剤は、樹脂に対して所定の混合比となるように、液状脂肪族炭化水素中に分散させるとよい。

【0031】調製した着色剤分散液を、上記樹脂分散液中に1度に投入して、40℃～120℃の温度範囲で攪拌混合した後、冷却する。冷却はドライアイス、液体窒素等を使用して急冷しても、また冷却した液状脂肪族炭化水素中に投入してもよく、また自然放冷してもよく、例えば5～15℃に冷却され、樹脂粒子は冷却中に分散液から沈殿する。

【0032】冷却後に行なわれる混合分散処理工程は、超音波照射、ハイスピードディスパーザー、ジェットミル、ニブラー、オングミル、ボールミル、アトマイザー等により行なうことができ、これにより樹脂粒子を更に微粒子化できる。即ち、得られる粒子の粒径は0.1～10μmの範囲で、かつ平均粒径が0.6～0.8μmの単一ピークを示すものが得られる。また、着色剤のみ別工程で最初にミーリングしておけば更に粒径のシャープな湿式トナーとすることができます。

【0033】本発明により得られる樹脂粒子は、その粒

径の分布幅が狭く、単一ピークを示すものが得られる。この詳細な理由は不明であるが、樹脂粒子の造粒工程におけるポリヒドロキシカルボン酸エステルの造粒調整機能と分散機能によるものと考えられる。

【0034】ポリヒドロキシカルボン酸エステルは、顔料分散液中に添加するとよいが、樹脂分散液中に添加してもよく、また、顔料分散液と樹脂分散液を混合した段階、冷却した後の分散工程で添加してもよい。

【0035】次に、本発明の湿式トナーの第2の製造方法について説明する。本発明の第2の製造方法は、オレフィン系樹脂及び着色剤を、該樹脂に対する溶解性において温度依存性の高い溶媒に加熱溶解して着色剤が分散した樹脂溶液とした後、該樹脂溶液をヒドロキシカルボン酸エステルをモノマーとする3～10量体のポリヒドロキシカルボン酸エステル存在下、液状の脂肪族炭化水素中に投入、冷却して樹脂粒子を析出させると共に、溶媒を該脂肪族炭化水素で置換することを特徴とする。

【0036】オレフィン系樹脂に対する溶媒は、樹脂を加温時に溶解し、常温では溶解しないもの、あるいは常温で溶解し、冷却することにより不溶化せしめるなど、溶解性に温度依存性を与える溶媒であればよく、25℃と65℃でのそれぞれの溶解度差が0.01g/溶媒ml以上、好ましくは0.05g/溶媒ml以上のものであればよい。このような溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホオキシド(DM SO)、アセトン、メチルエチルケトン(MEK)等が挙げられる。溶媒と樹脂の総和に占める樹脂の溶解量は任意でかまわない。しかし、樹脂比率が高すぎると、樹脂粒子の析出工程において樹脂粒子が相互に接触し、ゲル状の塊となる恐れがあるため1～80重量%の範囲とするとよい。樹脂を溶解させるための加温条件は、樹脂の溶解に必要な最低の温度であればよく、必要以上に加温することは好ましくない。加温条件は上記第1の製造方法と同様である。溶解中は通常の方法に従い攪拌することが好ましい。

【0037】着色剤は、二次凝集状態で粒径30～150μmの粉末状のものを使用し、樹脂と着色剤を所定の混合比となるように、樹脂を加熱溶融させて着色剤を混合した後、溶媒中に分散・溶解させてもよいし、また樹脂と着色剤を別々に溶媒に溶解または超音波分散等により分散させたのち、混合してもよく、また樹脂溶液中に粉末着色剤を分散させてもよい。また、着色剤のみ別工程で最初にミーリングしておけば更に粒径のシャープな湿式トナーとすることができます。ポリヒドロキシカルボン酸エステルは、造粒工程で添加してもよいが、樹脂溶液に添加してもよく、また顔料分散液中に添加してもよい。

【0038】本発明における樹脂粒子の造粒工程は、樹脂溶液を冷却した液状脂肪族炭化水素中に投入すること

11

により行なわれる。樹脂溶液を液状脂肪族炭化水素中に投入するに際しては、好ましくは攪拌及び／又は超音波照射等の分散手段により、析出する樹脂粒子の分散を良くすることが望ましい。冷却はドライアイス、液体窒素等を使用して急冷しても、また冷却した電気絶縁性液体に投入してもよく、また自然放冷してもよい。冷却条件は上記第1の製造方法と同様である。

【0039】樹脂溶液は液状脂肪族炭化水素中に投入されると、樹脂溶液の温度差による樹脂粒子の析出と同時に樹脂に対して貧溶媒である液状脂肪族炭化水素との溶解度差により樹脂粒子の析出が生じる。析出する樹脂粒子は、その粒径がサブミクロン単位のものが得られ、かつ粒度分布の狭いもの得られる。即ち、得られる粒子の粒径は0.1～1.0 μmの範囲で、かつ平均粒径が0.6～0.8 μmの単一ピークを示し、従来の方法で必要とされていた樹脂粒子のボールミリング操作、分級等を特に必要とはしないが、超音波照射、ハイスピードディスパーザー、ジェットミル、ニブラー、オングミル、ボールミル、アトマイザー等により混合分散処理することにより樹脂粒子を更に微粒子化できる。

【0040】造粒工程においてポリヒドロキシカルボン酸エステルを存在させると、液状脂肪族炭化水素中に溶解しつつ樹脂粒子と強い親和性を有していることから、析出する樹脂粒子に対して造粒調整機能と共に液状脂肪族炭化水素中への分散機能を果たしていると考えられる。

【0041】樹脂粒子を析出した後、溶媒を液状脂肪族炭化水素により溶媒置換することが望ましい。その方法としては、静置若しくは遠心分離等の手段により析出樹脂粒子を分離、洗浄して溶媒を除去し、液状脂肪族炭化水素に分散させるとよい。

【0042】本発明による湿式トナーを電子写真用として使用する場合には、紙などの絶縁性の転写対象に対して通常の転写方法、すなわちコロナ転写等の電界転写を行うことはもちろん可能であるが、金属等の電気導電性の転写対象に対して電子写真用感光体表面から圧力転写法により効率良く転写できる。

【0043】また、平板印刷版用の基板に本発明のトナーを転写することにより平板印刷版に耐刷力の高い画線部を形成することができる。これはトナー中の樹脂粒子に含まれるカルボキシル基やエステル基におけるカルボニル基の存在により、紙、プラスチックス、金属などの接着性が向上するものと考えられること、また樹脂粒子の存在によりもたらされる適度な柔軟性が印刷時の衝撃を吸収するためと考えられる。

【0044】

【作用】合成樹脂粒子とくに、カルボキシル基又はエステル基を有するオレフィン系樹脂粒子単独、又は着色剤を添加したカルボキシル基又はエステル基を有するオレフィン系樹脂粒子と液状脂肪族炭化水素にヒドロキシカ

12

ルボン酸をモノマーとする3～10量体のポリヒドロキシカルボン酸エステルを存在させた湿式トナーにおいて、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム等の無機微粒子粉体を存在させたことによって、画像流れを防止した湿式トナーであり、湿式トナー中に存在する過剰イオンの吸着あるいは、顔料及び樹脂粒子との相互作用等により、現像における接近集合化時の粒子凝集力が増したことによって画像流れを防止したものと見られる。

【0045】

10 【実施例】

実施例1

200mlナス型フラスコ内にエバフレックス250（エチレンビニルアセテート共重合体、三井・デュポンポリケミカル（株）製）2.5g、オクチル酸錫（商品名：ニッカオクチックスSn、金属含有率28%、日本化学産業（株）製）1.0g、テトラヒドロフラン50mlを混合し、75℃の湯浴下で1時間還流し、樹脂を溶解させ樹脂溶液を調製した。

【0046】一方、別の容器にセイカファーストエロー

2400B（大日精化（株）製）2.5g、ポリ-1,2-ヒドロキシステアリン酸メチルエステル（伊藤製油（株）製、3量体、酸価40.8～42.8、鹼化価1.96.9～1.97.7、重量平均分子量1200、色相（ガードナー・ヘリゲー）6～7、淡灰褐色のワックス）90mg、テトラヒドロフラン50mlを混合し、超音波ホモジナイザー（日本精機製作所（株）製、US-300T）で10分間分散させ、顔料分散液を調製した。

【0047】この顔料分散液を先に調製した樹脂溶液中

30 に投入し、さらに70～80℃の湯浴下で1時間還流した後、あらかじめ氷冷しておいたアイソバーG（エクソン化学（株）製）300ml中に投入して超音波ホモジナイザーで2分間分散した。さらにこの分散液からエバボレーターによりテトラヒドロフランを蒸発、分離し、固形分濃度1.5%となるようにアイソバーGを添加した。この湿式トナーをマイクロトラックIISRA型（日機装（株）、ノースアンドスロップ社製）にて粒度分析をしたところ、0.17～1.69 μmの分布幅で、平均粒径が0.36 μmのシャープで単一ピークの分布スペクトルを有していた。

【0048】さらに湿式トナー350gに、AEROSIL300（平均粒径：7nm、比表面積300m²/g、日本エアロジル（株）製）を20mg添加し超音波ホモジナイザーで1分間分散し、所望の湿式トナーを得た。

【0049】以上のように調製した湿式トナーを評価するため、237 High Voltage Source Measure Unit（KEITHREY社製）を使用し、初期電流値及び60秒後の電流値の測定を行った。測定は、1cmの間隔に平行に置かれた

50

5. $0 \times 4.5 \text{ cm}$ の真鍮製電極間に湿式トナーを満たし、 1000 V の電圧を印加して行った。また、画像流れの評価は、静電記録紙（セイコー電子（株）製 D-Scan 静電プロッター用）上に表面電荷 $20 \sim 150 \text{ V}$ の種々の静電パターンを形成し、ローラー現像機により現像して得られた画像を目視にて評価した。評価結果を表1に示す。

【0050】実施例2

実施例1におけるAEROSIL 300の添加量を 40 mg とした以外は、実施例1と同様にして湿式トナーを調製し、実施例1と同様にトナー特性を評価した結果を表1に示す。

【0051】また、溶媒置換後の湿式トナーについて、実施例1と同様に粒度分析したところ、 $0.17 \sim 1.69 \mu\text{m}$ の分布幅、平均粒径が $0.48 \mu\text{m}$ のシャープで単一ピークのスペクトル分布を有していた。図1に粒径を横軸に對数で表し、縦軸には頻度を表したヒストグラムおよび累積粒度分布を折れ線で表す。

【0052】実施例3

実施例1におけるAEROSIL 300の添加量を 240 mg とした以外は、実施例1と同様にして湿式トナーを調製し、実施例1と同様にトナー特性を評価した結果を表1に示す。

【0053】また、溶媒置換後の湿式トナーについて、実施例1同様に粒度分析したところ、 $0.17 \sim 1.69 \mu\text{m}$ の分布幅、平均粒径が $0.49 \mu\text{m}$ のシャープで単一ピークのスペクトル分布を有していた。

【0054】実施例4

実施例1におけるAEROSIL 300に代えてAEROSIL 200（平均粒径： 12 nm 、比表面積： $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、日本アエロジル（株）製） 40 mg を使用した以外は、実施例1と同様にして湿式トナーを調製し、実施例1と同様にトナー特性を評価した結果を表1に示す。

【0055】また、溶媒置換後の湿式トナーについて、実施例1と同様に粒度分析したところ、 $0.17 \sim 2.63 \mu\text{m}$ の分布幅、平均粒径が $0.60 \mu\text{m}$ のシャープで単一ピークのスペクトル分布を有していた。

【0056】実施例5

実施例1におけるセイカファーストエロー 2400Bに代えてMonastral Blue FBR（IC1社製、金属フタロシアニン顔料）を使用し、またオクチル酸錫に代えてジイソスルホコハク酸コバルト 256 mg を使用し、またAEROSIL 300に代えてAEROSIL 200の 40 mg を使用した以外は、実施例1と同様にして湿式トナーを調製し、実施例1と同様にトナー特性を評価した結果を表1に示す。

【0057】また、溶媒置換後の湿式トナーについて、実施例1同様に粒度分析したところ、 $0.17 \sim 3.73 \mu\text{m}$ の分布幅、平均粒径が $0.54 \mu\text{m}$ のシャープで

単一ピークのスペクトル分布を有していた。図2に粒径を横軸に對数で表し、縦軸には頻度を表したヒストグラムおよび累積粒度分布を折れ線で表す。

【0058】実施例6

実施例1におけるセイカファーストエロー 2400Bに代えてMITSUBISHI カーボンブラックMA-100（三菱化成（株）製）を使用し、またオクチル酸錫に代えてジイソスルホコハク酸コバルト 256 mg を使用し、またAEROSIL 300の添加量を 40 mg とした以外は、実施例1と同様にして湿式トナーを調製し、実施例1と同様にトナー特性を評価した結果を表1に示す。

【0059】また、溶媒置換後の湿式トナーについて、実施例1と同様に粒度分析したところ、 $0.17 \sim 1.69 \mu\text{m}$ の分布幅、平均粒径が $0.53 \mu\text{m}$ のシャープで単一ピークのスペクトル分布を有していた。

【0060】実施例7

実施例1におけるオクチル酸錫に代えてオクチル酸ジルコニウム（商品名：ニッカオクチックスZr、金属含有率 4% 、日本化学産業（株）製） 1.0 g を使用し、またAEROSIL 300に代えてAEROSIL R-805 160mgとした以外は、実施例1と同様にして湿式トナーを調製し、実施例1と同様にトナー特性を評価した結果を表1に示す。また、溶媒置換後の湿式トナーについて、実施例1同様に粒度分析したところ、 $0.17 \sim 5.27 \mu\text{m}$ の分布幅、平均粒径が $1.12 \mu\text{m}$ のシャープで単一ピークのスペクトル分布を有していた。

【0061】実施例8

実施例1におけるAEROSIL 300に代えてAluminum Oxide C（平均粒径： 20 nm 、比表面積 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、日本アエロジル（株）製） 40 mg を使用した以外は、実施例1と同様にして湿式トナーを調製し、実施例1と同様にトナー特性を評価した結果を表1に示す。また、溶媒置換後の湿式トナーについて、実施例1と同様に粒度分析したところ、 $0.17 \sim 3.73 \mu\text{m}$ の分布幅、平均粒径が $0.59 \mu\text{m}$ のシャープで単一ピークのスペクトル分布を有していた。

【0062】実施例9

実施例1におけるオクチル酸錫に代えてオクチル酸ジルコニウム（商品名：ニッカオクチックスZr、金属含有率 28% 、日本化学産業（株）製） 1.0 g を使用し、またAEROSIL 300に代えて出光チタニア IT-S（平均粒径： 17 nm 、比表面積 $130 \text{ m}^2/\text{g}$ 、出光興産（株）製） 40 mg を使用した以外は、実施例1と同様にして湿式トナーを調製し、実施例1と同様にトナー特性を評価した結果を表1に示す。また、溶媒置換後の湿式トナーについて、実施例1同様に粒度分析したところ、 $0.17 \sim 1.69 \mu\text{m}$ の分布幅、平均

15

粒径が0.62 μmのシャープで単一ピークのスペクトル分布を有していた。

【0063】実施例10

実施例1におけるオクチル酸錫に代えてオクチル酸ジルコニウム（商品名：ニッカオクチックスZr、金属含有率28%、日本化学産業（株）製）1.0gを使用し、またAEROSIL 300に代えて出光チタニア IT-PB（平均粒径：40nm、比表面積220m²/g、出光興産（株）製）40mgを使用した以外は、実施例1と同様にして湿式トナーを調製し、実施例1と同様にトナー特性を評価した結果を表1に示す。また、溶媒置換後の湿式トナーについて、実施例1同様に粒度分析したところ、0.17~3.73 μmの分布幅、平均粒径が0.62 μmのシャープで単一ピークの分布スペクトルを有していた。

【0064】実施例11

実施例1におけるオクチル酸錫に代えてオクチル酸ジルコニウム（商品名：ニッカオクチックスZr、金属含有率28%、日本化学産業（株）製）1.0gを使用し、またAEROSIL 300に代えてベントナイト（純正化学（株）製）40mgを使用した以外は、実施例1と同様にして湿式トナーを調製し、実施例1と同様にトナー特性を評価した結果を表1に示す。

【0065】また、溶媒置換後の湿式トナーについて、実施例1と同様に粒度分析したところ、0.17~2.63 μmの分布幅、平均粒径が0.70 μmのシャープで単一ピークのスペクトル分布を有していた。図3に粒径を横軸に對数で表し、縦軸には頻度を表したヒストグラムおよび累積粒度分布を折れ線で表す。

【0066】実施例12

実施例1におけるオクチル酸錫に代えてオクチル酸ジルコニウム（商品名：ニッカオクチックスZr、金属含有率28%、日本化学産業（株）製）1.0gを使用し、またAEROSIL 300に代えてカオリン（純正化学（株）製）40mgを使用した以外は、実施例1と同様にして湿式トナーを調製し、実施例1と同様にトナー特性を評価した結果を表1に示す。

【0067】また、溶媒置換後の湿式トナーについて、実施例1同様に粒度分析したところ、0.17~1.69 μmの分布幅、平均粒径が0.61 μmのシャープで単一ピークのスペクトル分布を有していた。

【0068】実施例13

200mlナス型フラスコ内にエバフレックス250（エチレン-ビニルアセテート共重合体、三井・デュポンポリケミカル（株）製）2.5g、オクチル酸錫1.0g、テトラヒドロフラン50mlを混合し、70~80℃の湯浴下で1時間還流し、樹脂を溶解させ樹脂溶液を調製した。

【0069】一方、別の容器にセイカファーストエロー2400B（大日精化（株）製）2.5g、ポリ-1

10

2-ヒドロキシステアリン酸メチルエステル（伊藤製油（株）製、3量体、酸価40.8~42.8、鹼化価196.9~197.7、重量平均分子量1200、色相（ガードナー・ヘリゲー）6~7、淡灰褐色のワックス）90mg、AEROSIL 300（平均粒径：7nm、比表面積300m²/g、日本エロジル（株）製）、テトラヒドロフラン50mlを混合し、超音波ホモジナイザー（日本精機製作所（株）製、US-300T）で10分間分散させ、顔料分散液を調製した。

【0070】この顔料分散液を先に調製した樹脂溶液中に投入し、さらに70~80℃の湯浴下で1時間還流した後、あらかじめ氷冷しておいたアイソバーG（エクソン化学（株）製）300ml中に投入して超音波ホモジナイザーで2分間分散した。さらにこの分散液からエバボレーターによりテトラヒドロフランを蒸発、分離し、固形分濃度1.5%となるようにアイソバーGを添加し所望の湿式トナーを得た。

【0071】この湿式トナーの粒度分析をしたところ、0.17~1.69 μmの分布幅で、平均粒径が0.50 μmのシャープで単一ピークのスペクトル分布を有していた。また、この湿式トナーについて実施例1と同様に評価を行った結果を表1に示す。

【0072】実施例14

200mlナス型フラスコ内にエバフレックス250（エチレン-ビニルアセテート共重合体、三井・デュポンポリケミカル（株）製）2.5g、オクチル酸錫1.0g、AEROSIL 300（平均粒径：7nm、比表面積300m²/g、日本エロジル（株）製）テトラヒドロフラン50mlを混合し、70~80℃の湯浴下で1時間還流し、樹脂を溶解させ樹脂溶液を調製した。

【0073】一方、別の容器にセイカファーストエロー2400B（大日精化（株）製）2.5g、ポリ-1-2-ヒドロキシステアリン酸メチルエステル（伊藤製油（株）製、3量体、酸価40.8~42.8、鹼化価196.9~197.7、重量平均分子量1200、色相（ガードナー・ヘリゲー）6~7、淡灰褐色のワックス）90mg、テトラヒドロフラン50mlを混合し、超音波ホモジナイザー（日本精機製作所（株）製、US-300T）で10分間分散させ、顔料分散液を調製した。

【0074】この顔料分散液を先に調製した樹脂溶液中に投入し、さらに70~80℃の湯浴下で1時間還流した後、あらかじめ氷冷しておいたアイソバーG（エクソン化学（株）製）300ml中に投入して超音波ホモジナイザーで2分間分散した。さらにこの分散液からエバボレーターによりテトラヒドロフランを蒸発、分離し、固形分濃度1.5%となるようにアイソバーGを添加し、所望の湿式トナーを得た。

【0075】この湿式トナーの粒度分析をしたところ、

30

40

50

17

0. 17~1. 69 μm の分布幅で、平均粒径が 0. 65 μm のシャープで単一ピークのスペクトル分布を有していた。図 4 に粒径を横軸に対数で表し、縦軸には頻度を表したヒストグラムおよび累積粒度分布を折れ線で表す。また、この湿式トナーについて実施例 1 同様に評価を行った結果を、表 1 に示す。

【0076】実施例 15

200 ml ナス型フラスコ内にエバフレックス 250 (エチレン-ビニルアセテート共重合体、三井・デュボンポリケミカル(株)製) 2. 5 g、レシチン (From Soy Beans 純正化学(株)製) 500 ml を混合し、120°C の油浴下で 1 時間加熱攪拌し、樹脂を溶解させ樹脂溶液を調製した。

【0077】一方、別の容器に Monastral Blue FBR (ICI 社製、金属フタロシアニン顔料) 2. 5 g、ポリ-12-ヒドロキシステアリン酸メチルエステル (伊藤製油(株)製、3 量体、酸価 40. 8~42. 8、鹹化価 196. 9~197. 7、重量平均分子量 1200、色相 (ガードナー・ヘリゲー) 6~7、淡灰褐色のワックス) 90 mg、アイソパー G 100 ml を混合し、超音波ホモジナイザー (日本精機製作所(株)製、US-300T) で 10 分間分散させ、顔料分散液を調製した。

【0078】この顔料分散液を先に調製した樹脂溶液中に投入し、さらに 120°C の油浴下で 1 時間加熱攪拌した後、あらかじめ氷冷しておいたアイソパー G 200 ml 中に投入して超音波ホモジナイザーで 2 分間分散し、さらに固形分濃度 1. 5 % となるようにアイソパー G で希釈した。

【0079】この湿式トナーの粒度分析をしたところ、0. 17~5. 27 μm の分布幅で、平均粒径が 1. 35 μm のシャープで単一ピークのスペクトル分布を有していた。図 5 に粒径を横軸に対数で表し、縦軸には頻度を表したヒストグラムおよび累積粒度分布を折れ線で表す。さらに湿式トナー 350 g に、AEROSIL 300 (平均粒径: 7 nm、比表面積 300 m^2/g 、日

18

本エロジル(株)製) を 40 mg 添加し、超音波ホモジナイザーで 1 分間分散し、所望の湿式トナーを得た。また、この湿式トナーについて実施例 1 と同様に評価を行った結果を表 1 に示す。

【0080】実施例 16

実施例 15 におけるポリ-12-ヒドロキシステアリン酸メチルエステル (3 量体) に代えて、ポリ-12-ヒドロキシステアリン酸メチルエステル (伊藤製油(株)製、4 量体、酸価 40. 8~42. 8、鹹化価 196. 9~197. 7、重量平均分子量 1200、色相 (ガードナー・ヘリゲー) 6~7、淡灰褐色のワックス) を使用し、また AEROSIL 300 に代えて、出光チタニア ID-OA を 40 mg 使用し、同様にして湿式トナーを調製し、実施例 1 と同様に評価を行った結果を表 1 に示す。また、実施例 1 と同様に湿式トナーの粒度分析をしたところ、0. 17~7. 46 μm の分布幅で、平均粒径が 1. 17 μm のシャープで単一ピークのスペクトル分布を有していた。

【0081】比較例 1

実施例 1 において AEROSIL 300 を添加しないこと以外は、実施例 1 と同様にして湿式トナーを調製し、実施例 1 と同様に評価を行った結果を表 1 に示す。

【0082】比較例 2

実施例 1 におけるオクチル酸錫に代えてオクチル酸ジルコニウム 1. 0 g を使用し、また AEROSIL 300 を添加しないこと以外は、実施例 1 と同様にして湿式トナーを調製し、実施例 1 同様に評価を行った結果を表 1 に示す。

【0083】比較例 3

実施例 1 において AEROSIL 300 を添加しないこと以外は、実施例 1 と同様にして湿式トナーを調製し、実施例 1 と同様に評価を行った結果を表 1 に示す。

【0084】

【表 1】

表1

	初期電流値	60秒後の電流値	画像流れ
実施例1	1668	1262	○
実施例2	1440	976	○
実施例3	1619	813	○
実施例4	1420	1197	○
実施例5	1389	523	○
実施例6	2728	2103	○
実施例7	356	223	○
実施例8	839	668	○
実施例9	332	249	○
実施例10	371	303	○
実施例11	405	292	○
実施例12	415	278	○
実施例13	1380	523	○
実施例14	143	576	○
実施例15	118	526	○
実施例16	1045	482	○
比較例1	485	370	×
比較例2	1602	1371	×
比較例3	1345	410	×

ただし、◎：優、○：良、×：不良を示す。

【0085】

【発明の効果】本発明は、合成樹脂粒子を単独、もしくは着色剤を添加した樹脂粒子を液状脂肪族炭化水素中に存在させた湿式トナー中に、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム等の無機微粒子粉体を添加することによって、画像流れを防止するものであり、とくにカルボキシル基又はエステル基を有するオレフィン系樹脂粒子単独、又は着色剤を添加したカルボキシル基又はエステル基を有するオレフィン系樹脂粒子と大部分の液状脂肪族炭化水素にヒドロキシカルボン酸をモノマーとする3～10量体のポリヒドロキシカルボン酸エステルを存在

させた湿式トナーにおいて有効である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例2の樹脂粒子の粒径分布を説明する図。

【図2】実施例5の樹脂粒子の粒径分布を説明する図。

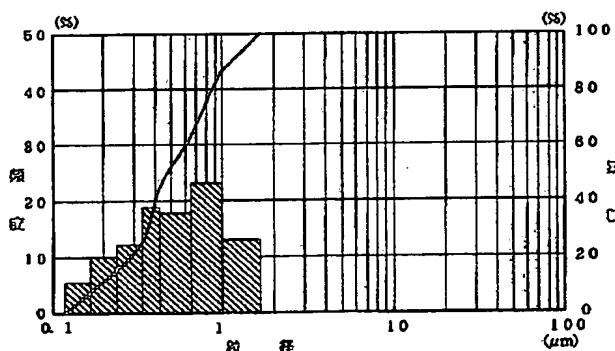
【図3】実施例11の樹脂粒子の粒径分布を説明する図。

【図4】実施例14の樹脂粒子の粒径分布を説明する図。

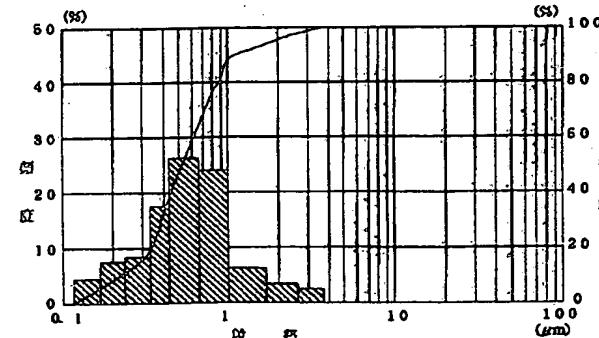
【図5】実施例15の樹脂粒子の粒径分布を説明する図。

30

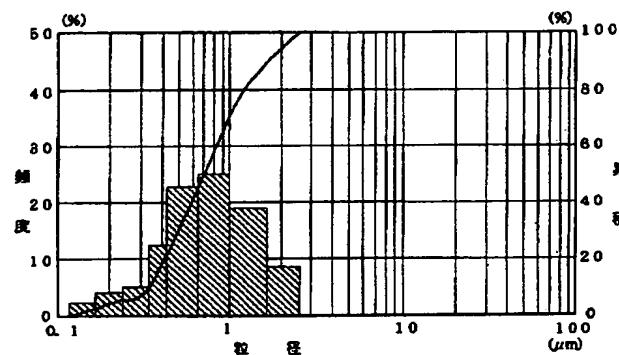
【図1】



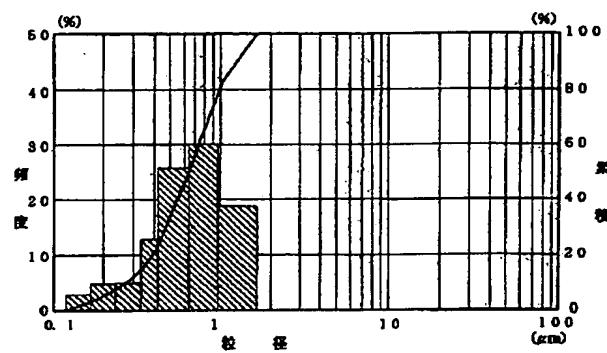
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

